

23.04.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2002年 4月 23日

出願番号
Application Number: 特願 2002-121246

[ST.10/C]: [JP 2002-121246]

出願人
Applicant(s): 呉羽化学工業株式会社

REC'D	20 JUN 2003
WIPO	PCT

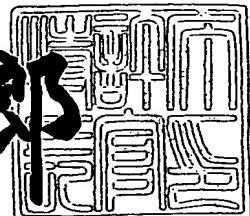
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041446

【書類名】 特許願

【整理番号】 023001

【提出日】 平成14年 4月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

B32B 27/30

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 吳羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

【氏名】 田中 英明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 吴羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

【氏名】 大場 弘行

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 吴羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

【氏名】 山▲崎▼ 昌博

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 18-13 吴羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

【氏名】 長谷川 智久

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【氏名又は名称】 吴羽化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116128

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性フィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)との混合物からなるフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比(A_{1560}/A_{1700})が0.25以上であり、且つ、酸及び/またはアルカリに易溶性であるガスバリア性フィルム。

【請求項2】フィルムを構成する重合体成分がポリカルボン酸系重合体(A)のみに由来する請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】多価金属化合物(B)が2価の金属化合物である請求項1又は2に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項4】ポリカルボン酸系重合体(A)が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも一種の重合性单量体からなる単独重合体、共重合体、及び/またはそれらの混合物である請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のガスバリア性フィルムを支持体(基材)の少なくとも片方の側に配してなるガスバリア性積層体。

【請求項6】更に、他の層を含んでなる請求項5記載のガスバリア性積層体。

【請求項7】成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)からなる層(a)と多価金属化合物(B)からなる層(b)の少なくとも隣接した1対を支持体の少なくとも片方の側に有する積層体であって、層(b)は、それぞれ対応する層(a)中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物(B)を含むことを特徴とするガスバリア性積層体の前駆積層体1。

【請求項8】層(a)と層(b)の少なくとも一方が非水系の溶媒を含む溶媒を用いて、コーティング法によって形成されることを特徴とする請求項7記載の

ガスバリア性積層体の前駆積層体1。

【請求項9】成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)、該ポリカルボン酸系重合体(A)中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物(B)、該ポリカルボン酸系重合体(A)中の全ての、カルボキシ基に対して、1.0化学当量以上の揮発性塩基(C)、及び溶媒として水からなる混合物を支持体の少なくとも片方の側にコーティングすることにより形成されることを特徴とするガスバリア性積層体の前駆積層体2。

【請求項10】揮発性塩基(C)がアンモニアであることを特徴とする請求項9記載のガスバリア性積層体の前駆積層体2。

【請求項11】請求項7又は8に記載の前駆積層体1を水蒸気(相対湿度20%以上)雰囲気下で養生することにより、前駆積層体1に含まれるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)とを固相で反応せしめ、ポリカルボン酸系重合体(A)の多価金属塩を形成させることを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項12】請求項9又は10に記載の前駆積層体2を水蒸気(相対湿度20%以上)雰囲気下で養生することにより、前駆積層体2に含まれるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)とを固相で反応せしめ、ポリカルボン酸系重合体(A)の多価金属塩を形成させることを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項13】袋、シート、又は容器である請求項1～4のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項14】フィルム、袋、シート、又は容器である請求項5又は6記載のガスバリア性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ(メタ)アクリル酸等に代表される、ポリカルボン酸系の重合

体を必須構成成分とする、工業的に簡便、かつ安価に製造可能なガスバリア性フィルム、ガスバリア性積層体、ガスバリア性積層体の前駆積層体、その製造方法、及びその用途に関する。より詳しくは、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とからなり、酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、及び高温水蒸気や熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐性を有する、ガスバリア性フィルム、ガスバリア性積層体、ガスバリア性積層体の前駆積層体、その工業的に簡便で安価な製造方法、及びその用途に関する。

従って、本発明のガスバリア性フィルム、及びその積層体は、酸素等の影響により、劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。また一方で本発明のガスバリア性フィルムは、特定の条件下、酸、またはアルカリに対する易溶解性を有し、廃棄時において分離回収を容易に行うことが可能な易廃棄性を併せ持つことから、上記した用途の中でも、特に包装材料の分離回収が必要な分野において好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

ポリ(メタ)アクリル酸やポリビニルアルコールに代表される、分子内に親水性の高い高水素結合性基を含有する重合体は、ガスバリア性重合体として公知である。しかしこれら重合体単独からなるフィルムは、乾燥条件下においては、非常に優れた酸素等のガスバリア性を有する一方で、高湿度条件下においては、その親水性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下する。また熱水には溶解する等、温度や熱水に対する耐性に問題があり、それがこれら重合体のガスバリア性樹脂としての工業的な利用に制限を与えていた。ポリ(メタ)アクリル酸やポリビニルアルコールの温度や熱水に対する耐性については、本発明者らによる、特開平06-220221号公報に比較例として開示されている。

【0003】

かかる問題点を解決するために、本発明者らは、ポリ(メタ)アクリル酸とポ

リビニルアルコール（特開平06-220221号公報）、ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物とポリビニルアルコール（特開平07-102083号公報）、及びポリ(メタ)アクリル酸またはその部分中和物と糖類（特開平07-165942号公報）の組み合わせからなる混合物からフィルムを成形し、特定の条件下における熱処理で変性させた、高温度下でも優れたガスバリア性を有するガスバリア性フィルムを提案している。

【0004】

また、本発明者ら以外によっても、カルボキシル基含有高水素結合性樹脂（具体的にはポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー）と水酸基含有高水素結合性樹脂（具体的には糖類）と無機層状化合物からなる組成物を熱、及び活性エネルギー線で変性したことを特徴とするガスバリア性樹脂組成物（特開平10-231434号公報）、及び、水溶性ポリアクリル酸系化合物とポリビニルアルコール及び無機層状化合物を含有することを特徴とする相対温度下でのガスバリア性に優れた樹脂組成物（特開平11-246729号公報）等が提案されている。

さらにポリアクリル酸系重合体単独からなるガスバリア性フィルムに関しては、特開2001-19782号公報等によれば、ポリアクリル酸の部分中和物からなり、電子線照射によって酸素ガスバリア性が向上した、ポリビニルアルコールを用いないガスバリア性フィルムが提案されている。

【0005】

前記の、いずれの公知技術においても、高温度下で優れたガスバリア性を有するフィルムが開示されているが、高温水蒸気や熱水に対する耐性については未だ不十分である。また、これらの公知技術は、ポリ(メタ)アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物、またはポリアクリル酸系重合体単独を熱、または、活性エネルギー線、電子線等の作用により、変性させることを旨としており、該変性の結果として、得られたフィルムの廃棄処理時に容易に溶解、分離回収、再利用することが困難である。

【0006】

さらに、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール系重合体からなるガスバリア性フィルムの高温水蒸気や熱水に対する耐性を向上させることを目的として、

本発明者らは、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体、及び多価金属との反応生成物からなる樹脂組成物を提案している（特開平10-237180号公報）。特開平10-237180号公報によれば、その化学構造中にポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールとの反応によって形成されたエステル結合とポリ（メタ）アクリル酸と多価金属イオンとの間に形成されたイオン結合を有することを特徴とするガスバリア性樹脂組成物が提案されている。そこでは、前記、エステル結合とイオン結合の割合を特定の範囲に限定することにより、高温水蒸気や熱水に対する耐性を有するガスバリア性フィルムが得られることが開示されている。また前記、特開平10-237180号公報によれば、ポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールとの間に、熱処理によってエステル結合形成させる方法、及び熱処理後のポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールの混合物をさらに多価金属化合物を含有する水中に浸漬することにより、ポリ（メタ）アクリル酸と多価金属イオンとの間にイオン結合を形成させる方法が開示されている。

【0007】

また、より簡便な方法で得られる、高温水蒸気や熱水に対する耐性を向上させた、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール系重合体からなるガスバリア性フィルムを本発明者らは、提案している（特開平2000-931号公報）。特開平2000-931号公報によれば、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体ポリマーとの混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルムが提案されている。該方法により、簡便に酸素等のガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性が向上したガスバリア性フィルムが得られることが開示されている。

【0008】

前記した、特開平10-237180号公報、特開平2000-931号公報のいずれにおいても、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物に対して、多価金属化合物を作用させることを開示しており、また、高温水蒸気や熱水に対する耐性が得られることも開示している。しかし、該ガスバリア性樹脂組成物やガスバリア性フィルムに対して、十分な酸素ガスバ

リア性や高温水蒸気、熱水等に対する耐性を発現させるためには、熱処理等の所定の処理操作によって、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーとポリアルコール系ポリマーからなる混合物を変性させる必要がある。変性が不十分な場合、混合物中のポリアルコールの存在は、多価金属化合物の作用を以てしても得られたフィルムに十分な酸素ガスバリア性と高温水蒸気や熱水に対する耐性を保証しない。しかるに、該ポリ(メタ)アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物に対して熱等による変性処理は必要であるため、得られたフィルムの廃棄処理時に容易に溶解、分離回収することは、困難である。

【0009】

次にガスバリア性フィルムの技術分野とは異なるが、ポリカルボン酸系重合体単独に対して、多価金属化合物を作用させている例を以下に示す。ポリアクリル酸と多価金属化合物からなる混合物を公知ならしめる学術文献としては、A. Ikegami, Journal of Polymer Science, Vol. 56, p. 133 (1962)、Yasuo Goto, SEN' I GAK KAISI, Vol. 55, No. 11, p. 522-527 (1999)、L. E. Nielsen, Polymer Engineering and Science, vol. 9, No. 5 (1969) 等を例示することができる。A. Ikegamiらは、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液に対して二価金属化合物を作用させることによる、沈殿生成を報告している。このようにポリアクリル酸は水溶液中では、多価金属化合物と容易に反応する。また、Yasuo Gotoら、及びL. E. Nielsenらは、ポリアクリル酸水溶液に多価金属化合物を反応させて生成したポリアクリル酸多価金属塩を非常に高い圧力下、圧縮成形する方法を報告している。このようにポリアクリル酸の多価金属塩をポリアクリル酸水溶液を介して容易に生成させることが可能であるが、この方法では、均一なフィルム状の成形物を得ることは困難である。また一旦、形成されたポリアクリル酸多価金属塩は成形加工に高圧を要する。

【0010】

ポリアクリル酸の多価金属塩からなるフィルム形成を試みた例としては、学術文献として、A. Claudio Habert, Journal of App

Lied Polymer Science, Vol. 24, p. 489-501 (1979) が例示できる。A. Claudio Habertらは、ポリアクリル酸水溶液をガラス板上に流延し、水溶液の状態で多価金属化合物溶液に浸漬しポリアクリル酸と多価金属を反応せしめる方法を報告している。ここでは、Alなどの特定の金属化合物について特定の条件下、均一なフィルムの作成に成功しているが、ポリアクリル酸水溶液と多価金属化合物溶液の溶液-溶液系の反応であるため、多価金属化合物の種類や反応条件によって均一なフィルム形成が難しいことが報告されている。

【0011】

さらに、前記同様、ガスバリア性フィルムの技術分野とは異なるが、ポリカルボン酸系重合体に対して、多価金属化合物を作用させて得られるコーティング液に関する技術について、以下に例示する。特開昭54-82416号公報によれば、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸の重合体または共重合体、及び/またはこれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に対し、カルシウム、アルミニウム、亜鉛などの多価金属化合物を反応させて得られた水溶液からなる塗被紙用顔料分散剤が提案されている。また特開平5-263046号公報によれば、エチレン系不飽和モノマーの重合により製造された酸価20~200の重合体を含むエマルジョンに膜形成剤、及び/または可塑剤を添加した後、該重合体の酸価に対して0.05~0.9化学当量の多価金属化合物を反応させることを特徴とする被覆剤組成物の製造方法が提案されている。さらに、特開平8-176316号公報によれば、 α, β -不飽和カルボン酸単量体と少なくとも1種のビニル系単量体とを非水系重合して得られた重合体と多価金属とを含むアルカリ可溶性フィルム、及びアルカリ可溶性コーティング剤が提案されている。これらの公知技術では、ポリカルボン酸系重合体水溶液に、アルカリ金属やアンモニアを加える、また、ポリカルボン酸系重合体をエマルジョンの状態で用いる、及び α, β -不飽和カルボン酸単量体とビニル系単量体との共重合体を用いる等の方法でコーティング可能なコーティング液を得ている。しかしこれらのコーティング剤を支持体状に塗工、フィルムの形成を行っただけでは、十分な酸素等のガスバリア性と高温水蒸気や熱水に対する耐性を有するフィルムは得られない。

【0012】

以上、ポリカルボン酸系重合体からなるガスバリア性フィルム等に関する従来の技術を公開特許公報、及び学術文献を引用して説明した。まとめるならば、ポリカルボン酸系重合体から、高温度下においても酸素等のガスバリア性に優れ、かつ高温水蒸気や熱水に対する耐性有するフィルムを得るために、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物を熱処理等で変性し、多価金属を作用させる方法がある。しかしこの方法で得られたフィルムは変性処理により、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール重合体間でエステル結合を形成しており、容易に酸やアルカリに溶解、分離回収することが難しい。一方で、ポリアルコール系重合体と混合、さらに熱処理等で変性させることを行わず、ポリカルボン酸系重合体単独に対して、多価金属化合物を作用させている例を示したが、これらの技術は、ポリカルボン酸系重合体からなるガスバリア性フィルムとしての工業的利用を満足させるものではない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、工業的に簡便、かつ安価に製造可能なガスバリア性フィルムであって、特に高温度雰囲気下においても酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐水性を有し、その廃棄時においては分離回収が可能な酸、及び／またはアルカリに易溶性の、易廃棄性ガスバリア性フィルム、ガスバリア性積層体、及びそれらの製造方法、用途を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、成形時に特定の酸素透過係数を有するポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物との混合物からなるフィルムであって、該フィルムを構成する重合体の、カルボキシ基の特定割合が多価金属と塩を形成すると酸及び／またはアルカリに易溶性のガスバリア性フィルムを与え、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち本発明は、成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)との混合物からなるフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比(A_{1560}/A_{1700})が0.25以上であり、且つ、酸及び/またはアルカリに易溶性であるガスバリア性フィルムを提供する。

フィルムを構成する重合体成分がポリカルボン酸系重合体(A)のみに由来する前記発明のガスバリア性フィルムを提供する。

また、多価金属化合物(B)が2価の金属化合物である前記発明のガスバリア性フィルムを提供する。

ポリカルボン酸系重合体(A)が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれる少なくとも一種の重合性单量体からなる単独重合体、共重合体、及び/またはそれらの混合物である前記発明のガスバリア性フィルムを提供する。

更に、本発明は前記発明のガスバリア性フィルムを支持体(基材)の少なくとも片方の側に配してなるガスバリア性積層体を提供する。

また、更に、他の層を含んでなる前記発明のガスバリア性積層体を提供する。

【0016】

本発明は、フィルムに成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)からなる層(a)と多価金属化合物(B)からなる層(b)の少なくとも隣接した1対を支持体の少なくとも片方の側に有する積層体であって、層(b)は、それぞれ対応する層(a)中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物(B)を含むガスバリア性積層体の前駆積層体1を提供する。

また、前記前駆体1の発明において、層(a)と層(b)の少なくとも一方が非水系の溶媒を含む溶媒を用いて、コーティング法によって形成されるガスバリア性積層体の前駆積層体1を提供する。

【0017】

成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が1000 cm³ (S T P) · μm / (m² · day · MPa) 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)、該ポリカルボン酸系重合体(A)中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物(B)、該ポリカルボン酸系重合体(A)中の全ての、カルボキシ基に対して、1.0化学当量以上の揮発性塩基(C)、及び溶媒として水からなる混合物を支持体の少なくとも片方の側にコーティングすることにより形成されるガスバリア性積層体の前駆積層体2を提供する。

前記前駆積層体2の発明において、揮発性塩基(C)がアンモニアであるガスバリア性積層体の前駆積層体2を提供する。

【0018】

本発明は、前記前駆積層体1の発明において、前駆積層体1を水蒸気(相対湿度20%以上)雰囲気下で養生することにより、前駆積層体1に含まれるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)とを固相で反応せしめ、ポリカルボン酸系重合体(A)の多価金属塩を形成させるガスバリア性積層体の製造方法を提供する。

前記前駆積層体2の発明において、前駆積層体2を水蒸気(相対湿度20%以上)雰囲気下で養生することにより、前駆積層体2に含まれるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)とを固相で反応せしめポリカルボン酸系重合体(A)の多価金属塩を形成させるガスバリア性積層体の製造方法を提供する。

更に、袋、シート、又は容器である前記発明のガスバリア性フィルム及びフィルム、袋、シート、又は容器である前記発明のガスバリア性積層体を提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本明細書では、本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性を表す指標としての酸素透過度(30℃、相対湿度80%の条件下)を用いている。また、本発明で用いる、ポリカルボン酸系重合体(A)の性状として、乾燥したときの酸素

透過係数（30℃、相対湿度0%）を用いている。互いに異なる目的で酸素透過度を用いているため、それらの違いについて以下に説明する。

本発明のガスバリア性フィルムは、高温度条件下でも優れたガスバリア性を有することから、高温度条件下における酸素透過度でフィルムのガスバリア性を表現している。特に断りの無い限り、温度30℃、相対湿度80%（R.H.）下における酸素透過度を用い、測定条件を明記している。

一方、本発明者らは、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）が特定の要件を満たしている時に、高温度下でも酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水に対する耐水性を有する、酸、及び／またはアルカリに易溶性のガスバリア性フィルムが得られることを見出した。

【0020】

その要件とは、該ポリカルボン酸系重合体（A）単独から形成されるフィルムの乾燥条件下、温度30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が特定値以下であることを云う。ここでいう酸素透過係数とは、酸素透過度の測定値にフィルム厚さを乗じたもので、フィルム厚さに依らないポリカルボン酸系重合体（A）固有の酸素ガスバリア性を表す値である。ここで酸素透過度の測定条件として乾燥状態を用いている理由は、ポリカルボン酸系重合体（A）単独から形成されるフィルムの酸素透過度が相対湿度の影響で変化するからである（前記、特開平06-220221号公報）。乾燥状態とは、試料を相対湿度0%の条件で乾燥したことを云う。そうすることにより、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）の固有値を表すことができる。重合体のガス透過係数には、重合体の分子構造や物理的状態、ガスの種類や測定雰囲気等が影響を与える。従って、ガスの種類、測定雰囲気、及び重合体フィルムの調製法を限定することにより、ガス透過係数を重合体の構造を反映する変数として採用することができる。重合体の分子構造とガス透過係数の関係については、ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, VOL. 2, p. 177 (1985), John Wiley & Sons, Inc. を参照することができる。

【0021】

先ず、本発明の酸、及び／またはアルカリに易溶性のガスバリア性フィルムについて説明する。本発明で原料として用いるポリカルボン酸系重合体（A）は、既存のポリカルボン酸系重合体であれば、特に制限はないが、本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安定性の観点から、原料としてのポリカルボン酸系重合体（A）は、そのフィルム状成形物について、乾燥条件下（30℃、相対湿度0%）で測定した酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、好ましくは $500\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であり、更に好ましくは $100\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下のものである。

ここでいう酸素透過係数は、例えば以下の方法で求めることができる。

ポリカルボン酸系重合体（A）を水に溶解して10重量%の水溶液を調製する。次に調製した溶液をバーコーターを用いて、プラスチックからなる基材上にコーティング、乾燥することにより、厚さ1μmのポリカルボン酸系重合体層が形成されたコーティングフィルムを作成する。得られたコーティングフィルムを乾燥したときの30℃、相対湿度0%における酸素透過度を測定する。ここでプラスチック基材として、その酸素透過度が既知の任意のプラスチックフィルムを用いる。そして、得られたポリカルボン酸系重合体（A）のコーティングフィルムの酸素透過度が基材として用いたプラスチックフィルム単独の酸素透過度に対して、10分の1以下であれば、その酸素透過度の測定値が、ほぼポリカルボン酸系重合体（A）の層単独の酸素透過度と見なすことができる。

また得られた値は、厚さ1μmのポリカルボン酸系重合体（A）の酸素透過度であるため、その値に1μmを乗じることにより、酸素透過係数に変換することができる。また、酸素透過度の測定は、例えばModern Control社製酸素透過試験器OXTRANTM 2/20を用いて行うことができる。測定方法は、JIS K-7126、B法（等圧法）、及びASTM D3985-81に準拠し、測定値は、単位 $\text{cm}^3(\text{S T P}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ で表記した。ここで（S T P）は酸素の体積を規定するための標準条件（0℃、1気圧）を意味する。

【0022】

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体（A）は、既存のポリカルボン酸系重合体を用いることができるが、既存のポリカルボン酸系重合体とは、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する重合体の総称である。具体的には、重合性单量体として、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を用いた単独重合体、单量体成分として、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなり、それらの少なくとも2種の共重合体、また α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和单量体との共重合体、さらにアルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を例示することができる。これらのポリカルボン酸系重合体（A）は、それぞれ単独で、または少なくとも2種のポリカルボン酸系重合体（A）を混合して用いることができる。

ここで α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、スマール酸、クロトン酸等が代表的なものである。またそれらと共に重合可能なエチレン性不飽和单量体としては、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン等が代表的なものである。ポリカルボン酸系重合体（A）が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体の場合には、さらにケン化することにより、飽和カルボン酸ビニルエステル部分をビニルアルコールに変換して使用することができる。

【0023】

また、本発明のポリカルボン酸系重合体（A）が、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和单量体との共重合体である場合には、本発明のガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、の観点から、その共重合組成は、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸单量体組成が60モル%以上であることが好ましい。より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%、即ち、ポリカルボン酸系重合体（A）が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体であること

が好ましい。さらにポリカルボン酸系重合体（A）が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体の場合には、その好適な具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合性单量体の重合によって得られる重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸から選ばれる、少なくとも1種の重合性单量体の重合によって得られる重合体、及びそれらの混合物を用いることができる。最も好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、及びそれらの混合物を用いることができる。ポリカルボン酸系重合体（A）が α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸单量体の重合体以外の例えば、酸性多糖類の場合には、アルギン酸を好ましく用いることができる。

【0024】

ポリカルボン酸系重合体（A）の数平均分子量については、特に限定されないが、フィルム形成性の観点で2,000~10,000,000の範囲であることが好ましく、さらには5,000~1,000,000であることが好ましい。

【0025】

本発明のガスバリア性フィルムを構成する重合体として、ポリカルボン酸系重合体（A）以外にもフィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する耐性を損なわない範囲で他の重合体を混合して用いることが可能であるが、ポリカルボン酸系重合体（A）のみを単独で用いることが好ましい。

【0026】

本発明で用いる多価金属化合物（B）とは、金属イオンの価数が2以上の多価金属原子単体、及びその化合物である。多価金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属、アルミニウム等を挙げることができる。多価金属化合物の具体例としては、前記、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩、その他、多価金属のアンモニウム錯体や多価金属の2~4級アミン錯体とそれら錯体の炭酸塩や有機酸

塩等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。それ以外には多価金属のアルキルアルコキシド等を挙げができる。

【0027】

これらの多価金属化合物はそれぞれ単独で、また少なくとも2種の多価金属化合物を混合して用いることができる。それらの中でも、本発明で用いる多価金属化合物（B）としては、本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、及び製造性の観点で2価の金属化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、アルカリ土類金属、及びコバルト、ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩やコバルト、ニッケル、銅、亜鉛のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。さらに好ましくは、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、及び銅もしくは亜鉛のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。

また、本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性を損なわない範囲で、一価の金属からなる金属化合物、例えばポリカルボン酸系重合体の一価金属塩を混合して、又は含まれたまま用いることができる。一価の金属化合物の好ましい添加量は、前記の本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点で、ポリカルボン酸系重合体（A）の、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以下である。一価の金属化合物は、部分的にポリカルボン酸系重合体の多価金属塩の分子中に含まれていてもよい。

【0028】

多価金属化合物（B）の形態は、特別限定されない。しかし後述するように、本発明のガスバリア性フィルム中では、多価金属化合物（B）の一部、または全部がポリカルボン酸系重合体（A）のカルボキシ基と塩を形成している。

従って、本発明のガスバリア性フィルム中にカルボン酸塩形成に関与しない多価金属化合物（B）が存在する場合には、フィルムの透明性の観点で多価金属化

合物（B）は、粒状で、その粒径が小さい方が好ましい。また、後述する本発明のガスバリア性フィルムを作成するためのコーティング混合物を調製する上でも、調製時の効率化、及びより均一なコーティング混合物を得る観点で多価金属化合物は粒状で、その粒径は小さい方が好ましい。多価金属化合物の平均粒径としては、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0029】

また本発明のガスバリア性フィルムは、ポリカルボン酸系重合体（A）とポリカルボン酸系重合体（A）中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の多価金属化合物（B）との混合物からなる。ここで化学当量とは、化学反応性に基づいて定められた元素（単体）、または化合物の一定量である。本発明における化学当量は、ポリカルボン酸系重合体（A）中の、カルボキシ基に対する化学当量であるため、1化学当量とは酸として作用する1当量のカルボキシ基の量を中和する塩基の量をいう。ここで塩基とは多価金属化合物（B）を構成する多価金属である。

【0030】

化学当量は、例えば、以下のように求めることができる。ポリカルボン酸系重合体（A）がポリアクリル酸で多価金属化合物（B）が酸化マグネシウムの場合を例に挙げて説明する。ポリアクリル酸の質量を100gとした場合、ポリアクリル酸の单量体単位の分子量は72で、单量体1分子当たり1個のカルボキシ基を有するため、ポリアクリル酸100g中のカルボキシ基の量は 1.39 mol である。このときポリアクリル酸100gに対する1当量とは、 1.39 mol を中和する塩基の量である。従って、ポリアクリル酸100gに対して、酸化マグネシウムを0.2当量混合する場合、 0.278 mol のカルボキシ基を中和するだけの酸化マグネシウムを加えればよい。マグネシウムの価数は2価、酸化マグネシウムの分子量は40であるため、ポリアクリル酸100gに対する0.2当量の酸化マグネシウムとは、 5.6 g (0.139 mol) である。

【0031】

本発明のガスバリア性フィルムにおいて、ポリカルボン酸系重合体（A）の量

に対する多価金属化合物（B）の量は、ガスバリア性フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点で、ポリカルボン酸系重合体（A）中の全てのカルボキシ基に対して、0.2化学当量以上、好ましくは0.5化学当量以上であることが好ましい。さらに、上記観点に加え、フィルムの成形性や透明性の観点から、0.8化学当量以上、1.0化学当量以下であることが好ましい。また、最も好ましくは、1化学当量以上5化学当量以下の範囲である。

【0032】

本発明は、成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）との混合物からなるフィルムであつて、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）が0.25以上であり、且つ、酸及び／またはアルカリに易溶性であるガスバリア性フィルムの発明を提供する。

ここで、 A_{1560} は、カルボキシ基の塩（ $-\text{COO}^-$ ）に帰属される 1560 cm^{-1} 付近のC=O伸縮振動の赤外線吸収スペクトルの吸収ピーク面積又はピーク高さである。即ち、通常カルボン酸塩（ $-\text{COO}^-$ ）に帰属されるC=O伸縮振動は、 $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。

【0033】

また、 A_{1700} は、前記 A_{1560} とは分離独立した赤外線吸収ピークであり、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）に帰属される 1700 cm^{-1} 付近のC=O伸縮振動の赤外線吸収スペクトルのピーク面積又はピーク高さである。即ち、通常、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）に帰属されるC=O伸縮振動は、 $1800\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1700 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。フィルムの吸光度は、フィルム中存在する赤外活性を持つ化学種の量と比例関係にある。従って、赤外線吸収スペクトルのピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）は、フィルム中で多価金属と塩を形成したカルボキシ基の塩（ $-\text{COO}^-$ ）と遊離カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）の量比を表す尺度として代用することができる。

【0034】

また、本発明のポリカルボン酸系重合体（A）が α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のアルキルアクリレートやアルキルメタクリレート等、不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の場合には、そのエステル結合（-COO-R：Rはアルキル基）に帰属するC=O伸縮振動も、カルボキシ基同様、 $1800\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1700 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。従って、それら共重合体の赤外線吸収スペクトルのピークには、カルボン酸に由来するカルボキシ基、及びエステル結合に由来する二つのC=O伸縮振動が含まれる。但し、この場合、厳密には、ピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）は、カルボキシ基の多価金属塩（-COO⁻）と遊離カルボキシ基（-COOH）の量比に一致しない。

【0035】

さらに本発明のガスバリア性フィルムに、フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性を損なわない範囲で、一価の金属からなる金属化合物を混合して用いた場合には、カルボン酸の一価金属（-COO⁻）に帰属されるC=O伸縮振動は、 $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。従って、この場合には、赤外線吸収ピーク中のカルボン酸の一価金属塩とカルボン酸多価金属塩に由来する二つのC=O伸縮振動が含まれる。このような場合にも、前記同様、ピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）は、カルボキシ基の多価金属塩（-COO⁻）と遊離カルボキシ基（-COOH）の量比を表す尺度としてそのまま用いる。

ここで、本発明のフィルムにおける、赤外線吸収スペクトルのピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）は、0.25以上である。フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点から、ピーク比は1.0以上であることが好ましく、4.0以上であることが、更に好ましい。

【0036】

本発明のガスバリア性フィルム中に、ポリカルボン酸系重合体（A）のカルボキシ基（-COOH）以外、カルボニル炭素（例えば、エステルなどの）を含まない場合には、赤外線吸収スペクトルのピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）から、下記の式（1）で定義したイオン化度を計算することができる。このイオン化度は、

ポリカルボン酸系重合体（A）中の全ての、遊離カルボキシ基とカルボキシ基の塩の総数に対する、カルボン酸塩の数の割合であり、ピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）と比較して、より厳密な化学種の量比として求めることができる。

$$(イオン化度) = Y/X \quad \text{式(1)}$$

式中Xは、フィルム1g中のポリカルボン酸系重合体に含まれる全てのカルボニル炭素（カルボキシ基、及びカルボキシ基の塩に帰属する）のモル数、Yはフィルム1g中のポリカルボン酸系重合体に含まれるカルボキシ基の塩に帰属するカルボニル炭素のモル数

本発明のガスバリア性フィルムのイオン化度は、0.2以上の範囲である。イオン化度の定義上その上限値は1である。

本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安定性の観点でイオン化度は、0.5以上であることが好ましく、より好ましくは、0.8以上である。

【0037】

フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）を測定することによりイオン化度は求められる。赤外線吸収スペクトルの測定は、例えばP E R K I N - E L M E R社製FT-IR 2000を用いて行うことができる。

具体的には、本発明フィルムの赤外線吸収スペクトルを透過法、ATR法（減衰全反射法）、KBrペレット法、拡散反射法、光音響法（PAS法）等で測定し、前記両吸収スペクトルのピーク高さ（極大吸収波数における）又はピーク面積を計測し、両者の比を求める。

イオン化度との対応を見るには、予め作成した検量線を用いてフィルムのイオン化度を計算することができる。

【0038】

ここで用いる検量線は以下の手順で作成する。ポリカルボン酸系重合体を予め既知量の水酸化ナトリウムで中和し、例えば基材上に塗工することにより、コーティングフィルム状の標準サンプルを作成する。こうして作成した、標準サンプル中のカルボキシ基（-COOH）及びカルボキシ基の塩（-COO⁻Na⁺）に帰属するカルボニル炭素のC=O伸縮振動は、赤外吸収スペクトルを測定すること

とにより分離検出することができる。そこで両吸収ピークの面積比、または極大吸収波数における吸光度比（ピークの高さの比）を求める。ここでは、ポリカルボン酸系重合体を予め既知量の水酸化ナトリウムで中和しているため、重合体中のカルボキシ基（-COOH）及びカルボキシ基の塩（-COO⁻Na⁺）のモル比（数の比）は既知である。従って、先ず水酸化ナトリウムの量を変えて数種の標準サンプルを調製し、赤外線吸収スペクトルを測定する。次に前記した吸光度比またはピーク面積比と既知のモル比との関係を回帰分析することにより検量線を作成することができる。その検量線を用いることにより、未知試料の赤外吸収スペクトル測定結果から、試料中のカルボキシ基（-COOH）及びカルボキシ基の塩（-COO⁻）のモル比が求まる。その結果から、全てのカルボキシ基のカルボニル炭素（カルボキシ基、及びカルボキシ基の塩に帰属する）の総数に対する、カルボキシ基の塩に帰属するカルボニル炭素数の比（イオン化度）を求めることができる。なお、赤外線吸収スペクトルは、カルボキシ基の化学構造に由来し、塩の金属種に依る影響は殆ど受けない。

代表的な測定条件例としては、本発明のフィルムが基材上に形成された積層体を試料とし、ATR法、ATR結晶法としてはKRS-5 (Thallium Bromide-Iodide) を用い、入射角45度、分解能4 cm⁻¹、積算回数30回での測定を挙げることができる。FT-IRを用いた赤外線吸収スペクトル測定法については、例えば田隅三生 編者、「FT-IRの基礎と実際」を参照することができる。

【0039】

また本発明のガスバリア性フィルムは、中性の水に対しては不溶であるが、酸、及び／またはアルカリに対して易溶性である。このことは本発明のガスバリア性フィルムを支持体の上に配した積層体等を廃棄する際、支持体から、容易に本発明のガスバリア性フィルムを分離回収、さらには再利用することを可能にする。また、本発明のガスバリア性フィルムが外部に露出しないようにして形成された積層フィルムにおいても、特定の条件で酸またはアルカリによる処理を行うことにより、積層フィルム中の本発明を構成するガスバリア性フィルムの部分で積層フィルムを剥離、分離することができる。

【0040】

本発明で云う、酸、及び／アルカリに対する易溶性は、JIS K 7114（プラスチックの耐薬品性試験方法）に準拠して評価することができる。

本発明では、本発明のガスバリア性フィルムの形態に合わせて、JIS K 7114に改良を加えた方法により、フィルムの酸、及び／アルカリに対する易溶性を評価する。

【0041】

以下に本発明で用いたフィルムの酸、及び／アルカリに対する易溶性を評価方法を説明する。評価試料は本発明のフィルムが基材（酸、アルカリに不溶な基材）上に形成された積層体を用いる。10cm×10cmの大きさの試料片を取り、溶解性評価の試験液500mlに室温で24時間浸漬する。試験液は、酸性試験液として1N塩酸水溶液、アルカリ性試験液として1N水酸化ナトリウム水溶液、さらに中性の試験液として蒸留水を用いる。先ず浸漬前後、本発明のフィルム面を蒸留水で洗浄、乾燥させて赤外線吸収スペクトルをATR法で測定する。赤外線吸収スペクトルの測定方法は、前記のピーク比（ A_{1560}/A_{1700} ）の測定方法に準じる。

本発明のガスバリア性フィルムは、フィルム中にカルボキシ基、及びカルボキシ基の塩を有するため、ATR法を用いた赤外吸収スペクトル測定によって、基材上のフィルムの存在を同定することができる。そこで、先ず浸漬処理前後の試料表面の赤外吸収スペクトルを測定、比較することにより基材上のフィルム存在の有無を確認する。次にフィルムの剥離等により、試験液中に遊離したフィルム片の有無を目視確認する。溶解性の表記は、赤外線吸収スペクトルから、浸漬後の基材表面にコーティングフィルムが検出されず、かつ浸漬液中に遊離したフィルム片も目視確認できない場合のみ、溶解と表記する。それ以外は不溶と表記する。溶解の場合が本発明で云う易溶性である。

【0042】

本発明のガスバリア性フィルムは、高温度下においても酸素等のガスバリア性に優れたフィルムである。従って、本発明のフィルムの30℃、相対湿度80%（RH）において測定した酸素透過度は、本発明のフィルムを構成するポリカル

ボン酸系重合体（A）の30℃、相対湿度0%の乾燥条件下における酸素透過係数と同等、もしくはそれ以下であることが好ましい。すなわち本発明のガスバリア性フィルムの30℃、相対湿度80%（R.H.）における酸素透過係数は、好ましくは、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{S.T.P.}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは、 $500 \text{ cm}^3 (\text{S.T.P.}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、さらに好ましくは $100 \text{ cm}^3 (\text{S.T.P.}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。

【0043】

本発明のガスバリア性フィルムの厚さは、特に限定されないが、フィルム形成時の成形性、フィルムのハンドリング性の観点で、 $0.001 \mu\text{m}$ から 1 mm の範囲であることが好ましい、更に好ましくは、 $0.01 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0044】

次に、ガスバリア性フィルムを支持体（基材）の少なくとも片方の側に配してなるガスバリア性積層体について説明する。本発明のガスバリア性積層体は、本発明のガスバリア性フィルムを薄膜状に成形する成形性の確保、薄膜状に成形された本発明のガスバリア性フィルムの支持、及び支持体に対するガスバリア性の付与等を目的としている。支持体の材料としては特に制限はなく、金属類、ガラス類、紙類、プラスチック類等が使用可能である。本来ガスが透過しない金属、ガラス等においてもその欠陥部分のガスバリア性を補償する目的で支持体としての使用が可能である。支持体の形態については、特に限定はないが、フィルム状、シート状、ボトル、カップ、トレー等の容器の形態が挙げられる。

【0045】

支持体の構成がプラスチック類である場合、その種類は特に限定されないが、具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルベンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体やそれらの共重合体、及びその酸変性物、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステ

ル系重合体やその共重合体、ポリε-カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレートなどの脂肪族ポリエステル系重合体やその共重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6,66共重合体、ナイロン6,12共重合体、メタキシレンアジパミド・ナイロン6共重合体などのポリアミド系重合体やその共重合体、ポリエチレングリコール、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイドなどのポリエーテル系重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の塩素系、及びフッ素系重合体やその共重合体、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系重合体やその共重合体、ポリイミド系重合体やその共重合体、その他塗料用に用いるアルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂、さらに、セルロース、澱粉、ブルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、ゼラチンなどの天然高分子化合物などを用いることができる。それらプラスチック類からなる、未延伸シート、延伸シート、未延伸フィルム、延伸フィルム、及びボトルやカップ、トレー、袋などの容器等を支持体として用いることができる。

【0046】

また、前記、プラスチック類からなるシート、フィルムや容器などの表面上に酸化珪素、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化珪素などの無機化合物、金属化合物からなる薄膜が蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーディング法により形成されたものを支持体として用いることができる。一般的にこれら、無機化合物、金属化合物からなる薄膜は、ガスバリア性の付与を目的に用いられる。しかし、その使用環境、例えば、高温水蒸気の影響や熱水の影響などによっては、薄膜中にピンホールやクラックが発生し、ガスバリア性が損なわれることがある。そこで本発明のフィルムをこれら支持体に積層することにより、ガスバリア性を補償することができる。

【0047】

次に、ガスバリア性積層体の製造方法、及びガスバリア性積層体の前駆積層体1、前駆積層体2について説明する。本発明のガスバリア性積層体は、本発明のガスバリア性積層体の前駆積層体1、または、前駆積層体2を形成した後に、それら前駆積層体1または前駆積層体2を水蒸気養生処理を行うことにより、得ることができる。

【0048】

本発明のガスバリア性積層体の前駆積層体1（以下、前駆体1と称する）は、支持体の少なくとも片方の側に、ポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）と多価金属化合物（B）からなる層（b）の少なくとも隣接した1対を有する積層体であって、層（b）は、それぞれ対応する層（a）中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物（B）を含む。ここで前駆体1を構成するポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）やそれらの構成比等に関する好適な条件は、前記した本発明のガスバリア性フィルムの説明によって示した条件に一致する。また支持体の具体的な構成については、本発明のガスバリア性積層体の説明によって示した構成に一致する。

【0049】

前駆体1の具体的な形成方法について説明する。前駆体の1を得るためのコーティング法（塗工法）とは、ポリカルボン酸系重合体（A）、または多価金属化合物（B）と溶媒からなる塗工液を支持体上に塗工、溶媒を蒸発させることにより層（a）または層（b）を形成する方法である。また、ポリカルボン酸系重合体（A）については、その単量体からなる塗工液を支持体上に塗工して、紫外線や電子線によって重合し、層（a）を形成する方法や単量体を支持体上に蒸着すると同時に電子線などで重合することにより層（a）を形成する方法もコーティング法に含まれる。また多価金属化合物（B）の場合は、支持体上に蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーディング法などを用いて多価金属化合物（B）からなる層（b）を形成させる方法もコーティング法に含まれる。

【0050】

ポリカルボン酸系重合体（A）、または多価金属化合物（B）と溶媒からなる

塗工液を支持体上に塗工する場合には、ディッピング法やスプレー、及びコーティング機、印刷機を用いる。コーティング機の種類、塗工方式としては、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフセットグラビア方式などのグラビアコーティング機、リバースロールコーティング機、マイクログラビアコーティング機、エアナイフコーティング機、ディップコーティング機、バーコーティング機、コンマコーティング機、ダイコーティング機等を用いることができる。

【0051】

ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒、または多価金属化合物（B）と溶媒からなる塗工液を支持体上に塗工後、溶媒を蒸発、乾燥させる方法は特に限定されない。自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオーブン中で乾燥させる方法、前記コーティング機付属の乾燥機、例えばアーチドライナー、フローティングドライナー、ドラムドライナー、赤外線ドライナーなどを用いることができる。乾燥の条件は、支持体、及びポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）、及び多価金属化合物（B）からなる層（b）が熱による損傷を受けない範囲で任意に選択できる。

【0052】

ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒、または多価金属化合物（B）と溶媒からなる塗工液を支持体に塗工する順序は、限定されない。少なくとも1層以上の層（a）と少なくとも1層の層（b）が支持体上に形成されていればよいが、層（a）と層（b）の少なくとも隣接した1対を有する積層構成であることが、ガスバリア性効果の発現の観点から好ましい。支持体上に形成された（a）層、及び（b）層の厚さの合計は、特に限定されないが、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ から 1 mm の範囲であることが好ましい、より好ましくは、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。また塗工液中のポリカルボン酸系重合体（A）、または多価金属化合物（B）の含有量やそれぞれのコーティング液の塗布量を適宜調整することにより、層（b）1層中に層（a）1層中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物（B）を含ませる。

【0053】

ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる塗工液は、ポリカルボン酸系重合体（A）を溶媒に溶解、または分散させることにより調製することができる。ここで用いる溶媒は、ポリカルボン酸系重合体（A）を均一に溶解、または分散できるものであれば特に限定はされない。溶媒の具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。ポリカルボン酸系重合体（A）は、水溶液中では、容易に多価金属化合物（B）と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。従って、多価金属化合物（B）からなる層（b）上にポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる塗工液を塗工するような場合には、溶媒が水であると塗工時にポリカルボン酸系重合体（A）が多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。そこで溶媒は、水以外の非水系溶媒、または非水系溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。ここで非水系溶媒とは水以外の溶媒を意味する。

【0054】

ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる塗工液中のポリカルボン酸系重合体（A）の含有量は特に限定されないが、コーティング適性の観点では、0.1重量%～50重量%の範囲であることが好ましい。またポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒以外にも、前駆体1から最終的に得られる本発明のガスバリア性積層体のガスバリア性を損なわない範囲で、他の重合体、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、粘着剤やモンモリロナイト等に代表される無機層状化合物等を適宜添加することができる。その添加量は添加剤の総量として、ポリカルボン酸系重合体（A）含有量の1重量%以下であることが好ましい。

また、前記同様、前駆体1から最終的に得られる本発明のガスバリア性積層体のガスバリア性を損なわない範囲で一価の金属化合物を塗工液に添加して用いることができる。また、一価の金属化合物が塗工液に含まれていてもよい。

【0055】

多価金属化合物（B）と溶媒からなる塗工液は、多価金属化合物（B）を溶媒に溶解、または分散させることにより調製することができる。ここで用いる溶媒は、多価金属化合物（B）を均一に溶解、または分散できるものであれば特に限

定はされない。溶媒の具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。前記したように、ポリカルボン系重合体(A)は、水溶液中では、容易に多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することができる。従って、ポリカルボン酸系重合体(A)からなる層(a)上に多価金属化合物(B)と溶媒からなる塗工液を塗工するような場合には、溶媒が水であると塗工時にポリカルボン系重合体(A)が多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することができる。そこで溶媒は、水以外の非水系溶媒、または非水系溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。ここで非水系溶媒とは水以外の溶媒を意味する。

【0056】

多価金属化合物(B)と溶媒からなる塗工液には、多価金属化合物(B)と溶媒以外に、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチブロッキング剤、粘着剤等を適宜添加することができる。特に多価金属化合物の分散性、塗工性を向上させる目的で、用いた溶媒系に可溶な樹脂を混合して用いることが好ましい。樹脂の好適な例としては、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの塗料用に用いる樹脂を挙げができる。また、コーティング液中の多価金属化合物(B)と樹脂の構成比は適宜選択可能であるが、コーティング液中の多価金属化合物、樹脂、その他の添加剤の総量は、コーティング適性の観点から、1重量%～50重量%の範囲であることが好ましい。

【0057】

支持体上にポリカルボン酸系重合体(A)と溶媒、または多価金属化合物(B)と溶媒からなるコーティング液を塗工する際には、層(a)、または層(b)と支持体との接着性を向上させる目的で、予め接着剤を塗工することができる。

ここで接着剤の種類は特に限定されないが、具体的な例としては、ドライラミネット用やアンカーコート用、プライマー用として用いられている溶媒に可溶な、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などを例示することができる。

【0058】

本発明のガスバリア性積層体の前駆積層体2（以下、前駆体2）は、ポリカルボン酸系重合体（A）、該ポリカルボン酸系重合体（A）中の全ての、カルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属からなる多価金属化合物（B）、該ポリカルボン酸系重合体（A）中の全ての、カルボキシ基に対して、1.0化学当量以上の揮発性塩基（C）、及び溶媒として水からなる混合物を支持体の少なくとも片方の側に塗工することにより形成される。

ここで前駆体2を構成するポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）やそれらの構成比等に関する好適な条件は、前記発明のガスバリア性フィルムの説明によって示した条件に一致する。また支持体の具体的な構成については、前記発明のガスバリア性積層体の説明によって示した構成に一致する。

さらに、ポリカルボン酸系重合体（A）と、多価金属化合物（B）、及び揮発性塩基（C）、及び溶媒として水からなる混合物の塗工方法については、前記前駆体1の説明によって示したポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒、または多価金属化合物（B）と溶媒からなる塗工液の塗工方法に一致する。

【0059】

ここで揮発性塩基（C）とは、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルフォリン、エタノールアミンが挙げられる。ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）は水溶液中では、容易に反応し、不均一な沈殿を形成する所以あるため、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と溶媒として水からなる、均一な混合物を得るために、揮発性塩基を混合する。均一な混合物の分散液、または溶液を得るために、必要な揮発性塩基の量はポリカルボン酸系重合体（A）中のカルボキシ基に対して1化学当量である。しかし多価金属化合物がコバルト、

ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩であるような場合には、1化学当量以上の揮発性塩基（C）を加えることにより、それら金属が揮発性塩基（C）と錯体を形成し、ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）、及び溶媒として水からなる透明、均一な溶液が得られる。揮発性塩基（C）の好適な添加量は、ポリカルボン酸系重合体（A）中の全ての、カルボキシ基に対して、1.0化学当量以上、10化学当量以下であることが好ましい。揮発性塩基（C）としては、アンモニアが好ましく用いられる。

【0060】

ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）、及び溶媒として水からなる混合物は、水にポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）、及び揮発性塩基（C）を順次溶解することにより調製できる。溶解させる順序は問わない。該混合物からなる塗工液中のポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）の含有量は、コーティング適性の観点で、0.1重量%～50重量%の範囲であることが好ましい。またポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）、揮発性塩基（C）及び溶媒以外にも、前駆体2から最終的に得られる本発明のガスバリア性積層体のガスバリア性を損なわない範囲で、他の重合体、水以外の溶媒、一価の金属化合物、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、粘着剤、モンモリロナイトなどに代表される無機層状化合物等を適宜添加することができる。

【0061】

ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）、及び溶媒として水からなる混合物を支持体上に塗工、乾燥することにより前駆体2が得られる。支持体上のポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）と揮発性塩基（C）からなる層中で、多価金属化合物は、粒子状、分子状、ポリカルボン酸系重合体（A）との金属塩、及びポリカルボン酸との金属錯体塩として存在する。ここで金属錯体とは、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛と揮発性塩基との錯体を意味する。具体的な金属錯体としては、亜鉛や銅のテトラアンモニウム錯体を例示することができる。得られたポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）及び揮発性塩基（C）からなる層の厚さは、特に限定されない。

いが、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ から 1 mm の範囲であることが好ましい、更に好ましくは、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0062】

ガスバリア性積層体の製造方法について説明する。

本発明のガスバリア性積層体は、本発明の前駆体1又は前駆体2を形成した後、該前駆体1又は前駆体2を特定の水蒸気（相対湿度20%以上）雰囲気下で養生することにより前駆体1又は前駆体2に含まれるポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）とを固相で反応せしめ、ポリカルボン酸系重合体（A）の多価金属塩を形成させることにより調製することができる。前記のように、ポリカルボン酸系重合体（A）は、水溶液中では、容易に多価金属化合物（B）と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。また一旦、形成した沈殿から、フィルムを成形することは困難である。ポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）からなる均一なフィルムを形成するためには、先ず、前記の方法で、本発明の前駆体1、及び前駆体2を形成する。前駆体1では、支持体上に、ポリカルボン酸系重合体（A）からなる層（a）と多価金属化合物（B）からなる層（b）が接するようにして形成されている。また前駆体2では、支持体上にポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）からなる均一な層が形成されている。上記のように、これら前駆体1又は前駆体2を特定の水蒸気（相対湿度20%以上）雰囲気下で養生することにより、前駆体1又は前駆体2に含まれるポリカルボン酸系重合体（A）と多価金属化合物（B）が固相で反応し、本発明のガスバリア性積層体が得られる。

【0063】

前駆体1又は前駆体2を特定の水蒸気（相対湿度20%以上）雰囲気下で養生する方法とは、全圧、水蒸気圧、温度をコントロールした雰囲気下の気相、または液相に前駆体1、又は前駆体2を一定時間置く（処理する）ことである。各条件の好適な範囲は、全圧が好ましくは、 0.001 MPa (0.01 atm) $\sim 1000\text{ MPa}$ (10000 atm)、より好ましくは、 0.1 MPa (1 atm) $\sim 10\text{ MPa}$ (100 atm)、さらに好ましくは、 0.1 MPa (1 atm)

m) ~ 1 MPa (10 atm) の範囲である。前記した全圧の範囲内で、水蒸気圧については、好ましくは、0.001 MPa (0.01 atm) ~ 100 MPa (1000 atm)、より好ましくは、0.002 MPa (0.02 atm) ~ 10 MPa (100 atm)、さらに好ましくは、0.01 MPa (0.1 atm) ~ 1 MPa (10 atm) の範囲である。

温度は、好ましくは、5°C ~ 200°C、より好ましくは、20°C ~ 150°C、さらに好ましくは、30°C ~ 130°C の範囲である。

処理時間は、処理雰囲気によっても異なるため、特に制限されない、例えば、一例として、温度 100°C、全圧 0.1 MPa、水蒸気圧 0.1 MPa 条件（これは 100°C の沸騰水中に浸漬する場合に相当する。）では、10 秒である。またもう一つの例としては、温度 30°C で、全圧 0.1 MPa、水蒸気圧 0.034 MPa（これは、30°C、大気圧下、相対湿度 80% の気相中で処理する場合に相当する）では 24 時間である。以上のような条件を例示できる。

【0064】

液層での処理とは、例えば、温度、及び全圧をコントロールした水の中に浸漬することを意味するが、この場合水に可溶な、無機塩類や、メチルアルコール、エチルアルコール、グリセリンなどのアルコール類、ジメチルスルフォキシドやジメチルフォルムアミドなどの極性溶媒を混合することにより、水の蒸気圧を調整することができる。

【0065】

処理操作の具体例は、全圧、水蒸気圧、温度をコントロールした空間（例えば恒温恒湿槽や圧力釜）の中に前駆体 1 又は前駆体 2 を入れて一定の時間処理するバッチ式方法や、該空間の中で前駆体 1 又は前駆体 2 を連続的に通過させる方法や、特定の条件に調製した水中を連続的に通過させる方法などが挙げられる。また前駆体 1、前駆体 2 に対して、温度、圧力をコントロールした、水蒸気や水を吹き付ける等の方法も挙げることができる。

【0066】

また、前駆体 1 又は前駆体 2 を前記と同様の養生処理により、成形したときに、30°C、相対湿度 0% における酸素透過係数が $1000 \text{ cm}^3 (\text{S T P}) \cdot \mu$

$m^2 \cdot day \cdot MPa$) 以下であるポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) との混合物からなるフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 (A_{1560}/A_{1700}) が 0.25 以上であり、且つ、酸及び／またはアルカリに易溶性であるガスバリア性フィルムを支持体上に形成してなる本発明のガスバリア性積層体が製造できる。

これらのガスバリア性積層体は、支持体の他に、更に他の層を積層した積層体 (ガスバリア性多層フィルム) であってもよい。ガスバリア性積層体は、本発明のガスバリア性フィルム、またはガスバリア性積層体、または前駆体 1 もしくは前駆体 2 に任意の層を積層することにより製造することができる。任意の層の構成は、特に限定されないが、具体的には本発明のガスバリア性積層体で説明した、支持体として用いることが可能な構成から選択することができる。例えば、多層フィルムやシートへの強度付与、シール性やシール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の目的に併せて、1 種以上の層を積層することができる。積層方法は、積層材料をコーティングによって積層する方法やフィルム状、またはシート状の積層材料を接着剤を介して、または介さずして、公知のラミネート法により、積層する方法が挙げられる。具体的なラミネート方法とは、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押し出しラミネート法が挙げられる。

【006.7】

本発明の前駆体 1 又は前駆体 2 は、ともにコーティング法によって形成するため、前駆体 1 又は前駆体 2 からなる本発明のガスバリア性積層体 (前記の多層フィルムを含めた意味で)、ガスバリア性多層シートを製造する場合は、前駆体 1 又は前駆体 2 の製造過程で、連続的なコーティング法を用い、さらに連続して、コーティングや印刷、ラミネート等の積層工程を行うことにより、一貫して、前駆体 1 又は前駆体 2 からなるガスバリア性積層体を製造することができる。工業的な生産性の観点からは、前駆体 1、または前駆体 2 の製造とガスバリア性積層体の製造を連続して行う方法が好ましく採用できる。

【006.8】

本発明のガスバリア性フィルム、及びガスバリア性積層体はフィルム、シート

として製袋等の成形加工をすることにより、包装袋や包装容器を形成することができる。包装体の具体的な形状としては、平パウチ、スタンディングパウチ、ノズル付きパウチ、ピロー袋、ガゼット袋、砲弾型包装袋等の形状が挙げられ、積層フィルの材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。包装容器の具体的な形状は、ボトル、トレー、カップ、チューブやそれら容器の蓋材、口部シール材等が挙げられ、これについても積層材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。

本発明のガスバリア性フィルム、ガスバリア性積層体、それからなる包装容器は、酸素等の影響により、劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつボイル、レトルト殺菌等の高温热水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。ボイル、レトルト殺菌等の高温热水条件下での処理を必要とする物品の具体例としては、例えばカレーやシチュワー、パスタソースなどの調味食品、中華料理の素などの合わせ調味料、ベビーフード、米飯、おかゆ、オープントースター及び電子レンジ用調理済み食品、スープ類、デザート類、農畜産加工品など、農産加工品については、じゃがいも、サツマイモ、トウモロコシ、栗、豆類等の穀物やアスパラガス、ブロッコリー、キャベツ、タケノコ、トマトなどの野菜類、大根、人参、山芋、ゴボウ、レンコンなどの根菜類、キノコ類、リンゴやパインアップルなどの果物類などレトルトやボイル殺菌処理をかねて加熱調理を行うような食品が挙げられる。畜産加工品としては、ソーセージやハムなどが挙げられる。

また一方で本発明のガスバリア性フィルムは、特定の条件下、酸、またはアルカリに対する易溶解性を有し、廃棄時において分離回収を容易に行うことが可能な易廃棄性を併せ持つことから、上記した用途の中でも、特に包装材料の分離回収が必要な分野において好適に使用することができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下評価方法について説明する。

1. 赤外線吸収スペクトルのピーク比 A_{1560}/A_{1700} （イオン化度の測定方法）

本実施例では前記した方法の内、ATR法でフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク高さの比からピーク比 A_{1560}/A_{1700} を測定し、イオン化度も求めた。

【0070】

2. 酸素透過度の測定方法

フィルムの酸素透過度は、Modern Control社製酸素透過試験器 OXTRANTM 2/20を用いて、温度30°C、相対湿度80% (RH) の条件下で測定した。測定方法は、JIS K-7126、B法（等圧法）、及びASTM D3985-81に準拠し、測定値は、単位 $\text{cm}^3 (\text{S T P}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ で表記した。ここで (S T P) は酸素の体積を規定するための標準条件 (0°C、1気圧) を意味する。

3. フィルムの酸、アルカリに対する溶解性評価方法

前記した方法で本発明、及び比較例のフィルムの酸、アルカリ、及び中性の水に対する溶解性を評価した。

【0071】

以下の実施例、及び比較例で用いたポリカルボン酸系重合体を表1に示した。

また、実施例、及び比較例で用いたポリカルボン酸系重合体の乾燥下（温度30°C、0%相対湿度）における酸素透過係数を表1に示した。

【0072】

【表1】

表1

No.	ポリカルボン酸系重合体	商品名	製造メーカー	数平均分子量 ／酸素透過係数*
1	ポリアクリル酸	アロン TM A-1 OSL	東亜合成(株)	6,000 /50
2	ポリアクリル酸	アロン TM A-1 OH	東亜合成(株)	200,000 /50
3	ポリアクリル酸	ジュリマー TM AC -10SH	日本純薬(株)	1,000,000 /50
4	ポリメタクリル酸	試薬	Polyscience, Inc	5,000 /200
5	ポリマレイン酸	試薬	Polyscience, Inc	5,000 /50
6	多価カルボン酸-アクリル 酸エステル系共重合体	アロン TM A-7050	東亜合成(株)	1,000,000 /20,000

酸素透過係数*：(単位) 30℃、0%相対湿度cm³(STP)・μm/(m²・day・MPa)

【0073】

実施例1～14では、(1) ポリカルボン酸系重合体を基材上に塗工、乾燥してフィルムを形成し、さらにその上に多価金属化合物を塗工することにより基材／ポリカルボン酸系重合体／多価金属化合物からなる積層体(前駆体1)を調製する過程、及び(2) 作成した積層体を水蒸気雰囲気下で処理し、固相反応でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成させる過程を例示した。さらに最終的に得られたポリカルボン酸系重合体多価金属塩積層体の評価結果を示した。実施例1～14では、用いたポリカルボン酸系重合体の種類、多価金属化合物の種類、及びポリカルボン酸系重合体多価金属塩の形成条件が異なる。比較例1においては、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えてフィルム状成形物について測定した30℃、0%相対湿度における酸素透過係数が1000cm³(STP)・μm/(m²・day・MPa)以上のポリカルボン酸系重合体を用いた構成を例示した。比較例2においては、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、ポリカルボン酸系重合体の架橋物を用いた構成について例示した。

【0074】

(実施例1)

ポリカルボン酸系重合体として、東亜合成(株)製ポリアクリル酸(PAA)アロンTMA-10H(数平均分子量200,000、25重量%水溶液)を、蒸留

水で希釈し、10重量%水溶液を調製した。得られた水溶液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム：東レ（株）製ルミラーTMS 10、厚さ12μm）上にバーコーター（RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製K 303 PROOFERTM）を用いて塗工し、ドライヤーにより乾燥させた。得られたコーティングフィルム層の厚さは1.0μmであった。さらに得られたコーティングフィルム上に前記バーコーターを用いて、市販の微粒子酸化亜鉛サスペンジョン（住友大阪セメント（株）製Z S 303、平均粒径0.02μm、固体分30重量%分散溶剤トルエン）を塗工、乾燥させて、PET/PAA/ZnO（酸化亜鉛）からなる積層体を作成した。ここで酸化亜鉛微粒子の乾燥塗工量は、1g/m²であった。該積層体を温度30℃、相対湿度80%（RH）の雰囲気にコントロールした恒温恒温槽中に24時間静置し、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることにより、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。得られた積層体について、前記の方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比A₁₅₆₀/A₁₇₀₀、酸素透過度、酸、アルカリに対する溶解性を評価した。

【0075】

（実施例2）

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えて東亞合成（株）製ポリアクリル酸アロンTMA-10SL（数平均分子量6,000、40重量%水溶液）を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

（実施例3）

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えて日本合成（株）製ポリアクリル酸ジュリマーTMAC-10SH（数平均分子量1,000,000、10重量%水溶液）を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

（実施例4）

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えてポリメタクリル酸（平均分子量5,000、POLYMER, INC. 製試薬）を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

（実施例5）

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えてポリマレイン酸（平均分子量5,000、POLYMER, INC. 製試薬）を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

【0076】

(実施例6)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、微粒子酸化マグネシウム(MgO)を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。微粒子酸化マグネシウムは、和光純薬工業(株)製試薬（平均粒径0.01μm）を用い、エタノール中に超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、MgO含量10%のサスペンションを調製して用いた。得られた積層体中、MgOの乾燥塗工量は1g/m²であった。

(実施例7)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、マグネシウムメトキシドを用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。マグネシウムメトキシドは、Aldrich Chemical Company INC. 製試薬(7.4重量%メタノール溶液)を用いた。得られた積層体中、マグネシウムメトキシドの乾燥塗工量は1g/m²であった。

【0077】

(実施例8)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、酸化銅(CuO)を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。酸化銅は、和光純薬工業(株)製試薬を用い、メノウ製のすり鉢で微粉化し、エタノール中に超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、CuO 10重量%のサスペンジョンを調製して用いた。得られた積層体中、CuOの乾燥塗工量は1g/m²であった。

(実施例9)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、炭酸カルシウム(CaCO₃)を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。炭酸カルシウムは、和光純薬工業(株)製試薬を用い、メノウ製のすり鉢で微粉化し、エタノール中に超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、CaCO₃ 10重量%のサスペンジョンを調

製して用いた。得られた積層体中、 CaCO_3 の乾燥塗工量は 1 g/m^2 であった。

【0078】

(実施例10)

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えて、同ポリアクリル酸のNaによる部分中和物を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ポリアクリル酸の部分中和物は実施例1で調製したポリアクリル酸10重量%水溶液に対して、水酸化ナトリウムを添加溶解することにより調製した。水酸化ナトリウムは、Na量がポリアクリル酸水溶液中のカルボキシ基のモル数に対して、 $10\text{ mol } 1\%$ になるように計算して添加した。

(実施例11)

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えて、同ポリアクリル酸のNaによる部分中和物を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ポリアクリル酸の部分中和物は実施例1で作成したポリアクリル酸10重量%水溶液に対して、水酸化ナトリウムを添加溶解することにより調製した。水酸化ナトリウムは、Na量がポリアクリル酸水溶液中のカルボキシ基のモル数に対して、 $20\text{ mol } 1\%$ になるように計算して添加した。

【0079】

(実施例12)

実施例1で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件（温度30℃、相対湿度80%（RH）の雰囲気下24時間）に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET/PAA/ZnOからなる積層体を温度60℃、相対湿度80%（RH）下にコントロールした恒温恒湿槽中に2時間静置し、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることにより、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。

(実施例13)

実施例1で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件（温度30℃、相対湿度80%（RH）の雰囲気下24時間）に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET/PAA/ZnOからなる積

層体を温度90℃、相対湿度80%（R.H）下にコントロールした恒温恒湿槽中に1時間静置し、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることにより、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。

【0080】

(実施例14)

実施例1で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件（温度30℃、相対湿度80%、（R.H）の雰囲気下24時間）に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET/PAA/ZnOからなる積層体をオートクレーブを用いて、120℃、1kg/cm²、で15分間スチーム処理した。その際、積層体を保護する目的で積層体を市販の未延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）で作成したパウチ中に真空パックして用いた。ポリプロピレンフィルムで作成したパウチは、高温高圧下において水蒸気を内部に透過させ、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることは十分可能であった。スチーム処理後パウチから積層体を取り出し、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。

【0081】

(比較例1)

実施例1のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えて、東亞合成（株）製多価カルボン酸アクリル共重合体アロンTMA-7050（アルカリ可溶性エマルジョン）を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

(比較例2)

ポリビニルアルコール（PVA：クラレ（株）製ポバールTM105）の10重量%を調製した。つづいて東亞合成（株）製ポリアクリル酸アロンTMA-10Hの10重量%水溶液に水酸化ナトリウムを添加溶解して部分中和PAA10重量%水溶液を調製した。水酸化ナトリウムは、Na量がポリアクリル酸水溶液中のカルボキシ基のモル数に対して、10mol1%になるように計算して添加した。PVA水溶液30質量部に対して部分中和PAA水溶液を70質量部混合して、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム：東レ（株）製ルミラーTMS10、厚さ12μm）上にバーコーター（RK PRINT-COAT IN

STRUMENT社製K303 PROOFERTM) を用いて塗工し、ドライヤーを用いて乾燥させた。得られたコーティングフィルム層の厚さは1.0 μmであった。

さらに得られた積層体を200℃に調節したオーブン中で15分間熱処理することにより、PETフィルム上にPAAとPVAのエステル結合による架橋構造体を形成した。こうして作成した架橋構造体が形成された積層フィルムを1g/1の水酸化マグネシウム水溶液中に浸漬し、オートクレーブを用いて、130℃、1.5kg/m²の条件下で20分間イオン架橋処理をした。その結果、PAAとPVAのエステル結合による架橋構造体のマグネシウム塩からなる層がPET上に形成された積層体を得た。

尚、この架橋構造体のマグネシウム塩については、本発明者らによる特開平10-237180号公報記載の実施例2(15ページ)によって調製することができる。得られた積層体について実施例1と同様の評価を行った。

実施例1～14、及び比較例1～2で得られた積層体の評価結果を表2に記載した。

【0082】

【表2】

表2

No.	ポリカルボン酸系重合体	多価金属化合物	* 1	酸アルカリ溶解性			イオン化度	ピーク比* 2	酸素透過度* 3
				酸	中性	アルカリ			
実施例1	PAA分子量20万	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10
実施例2	PAA分子量6千	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10
実施例3	PAA分子量100万	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10
実施例4	ポリメタクリル酸	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10
実施例5	ポリマレイン酸	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10
実施例6	PAA分子量20万	MgO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	100
実施例7	PAA分子量20万	マグネシウム オキシド	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	100
実施例8	PAA分子量20万	CuO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	100
実施例9	PAA分子量20万	CaCO ₃	30°C	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	100
実施例10	部分中和 (10mol%) PAA	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	5
実施例11	部分中和 (20mol%) PAA	ZnO	30°C	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	10
実施例12	PAA分子量20万	ZnO	60°C	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例13	PAA分子量20万	ZnO	90°C	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例14	PAA分子量20万	ZnO	120°C	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
比較例1	多価カルボン酸 共重合体	ZnO	30°C	不溶	不溶	溶解	0.8	4.0	1400
比較例2	PAA架橋構造体	Mg(OH) ₂	130°C	不溶	不溶	不溶	0.5	1.0	1

* 基材として用いたPETフィルム単体の酸素透過度：1400 cm³/m²·day·MPa (30°C、80%RH)

* 1 : カルボン酸金属塩形成条件温度

* 2 : A₁₅₆₀ / A₁₇₀₀

* 3 : (単位) cm³ (STP) / m² · day · MPa, (30°C、80%RH)

【0083】

表2から明らかなように、実施例1～14で例示した本発明のフィルムは、優れた酸素ガスバリア性に加え、中性の水に対する安定性、酸アルカリに対する溶解性を兼ね備えていることが分かる。一方、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、フィルム状成形物について測定した30°C、0%相対湿度の条件における酸素透過係数が1000 cm³ (STP) · μm / (m² · day · MPa) 以

上のポリカルボン酸系重合体（比較例1）とPVAの架橋構造体（比較例2）を用いた場合には、前者は酸素透過度が高すぎ（比較例1）、後者は酸素バリア性は優れているものの、酸、アルカリに対して不溶であった（比較例2）。

【0084】

実施例15～29では、（1）ポリカルボン酸系重合体水溶液に揮発性塩基を加え、さらに多価金属化合物を加えて混合、溶解または分散させて、塗工液を調製する過程、（2）該塗工液を基材上に塗工乾燥させて、ポリカルボン酸系重合体と多価金属の錯体からなる積層体（前駆体2）を形成させる過程、及び（3）作成した積層体を水蒸気雰囲気下で処理し、固相反応でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成させる過程を例示した。さらに最終的に得られたポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるガスバリア性フィルムが形成された積層体の評価結果を示した。実施例15～28では、用いた多価金属化合物の種類と添加量、及び揮発性塩基の種類が異なる。実施例29～31ではポリカルボン酸系重合体多価金属塩の形成条件が異なる。また実施例32は、本発明の単層フィルムを例示した。比較例3においては、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、フィルム状成形物について測定した、30℃、0%相対湿度における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上のポリカルボン酸系重合体を用いた構成について例示した。

【0085】

(実施例15)

ポリカルボン酸系重合体として、東亞合成(株)製ポリアクリル酸(PAA)アロンTMA-10H(数平均分子量200,000、25重量%水溶液)用いた。該PAA水溶液に対して、揮発性塩基としてアンモニア水(和光純薬工業(株)製試薬アンモニア28重量%水溶液)、酸化亜鉛(和光純薬工業(株)製試薬)、蒸留水を下記組成で順次添加し超音波ホモジナイザーで混合し、塗工液を得た。揮発性塩基(アンモニア)による亜鉛の錯体形成性を利用し、酸化亜鉛は完全に溶解し、均一な透明溶液を得た。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	35 g
蒸留水	505 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400 mol % (4当量)、酸化亜鉛は50 mol % (1当量)、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム: 東レ(株)製ルミラーTM S10、厚さ12 μm) 上にバーコーター (RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製K303 PROOFERTM) を用いて塗工、ドライヤーを用いて乾燥させた。ここで得られる積層体中の亜鉛は、ポリアクリル酸の亜鉛塩、及びポリアクリル酸の亜鉛アンモニウム錯体塩の状態で存在するため、得られた積層体を温度50°C、相対湿度20% (RH) にコントロールした恒温恒温槽中に24時間静置することにより、ポリアクリル酸亜鉛アンモニウム錯体塩からポリアクリル酸亜鉛塩への転換を進めた。その結果、PET/PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。PAA亜鉛塩からなるコーティングフィルムの厚さは1.0 μmであった。得られた積層体について、前記した方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比A₁₅₆₀/A₁₇₀₀、酸素透過度、酸アルカリに対する溶解性を評価した。

【0086】

(実施例16)

実施例15の塗液組成に代えて下記塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成、評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	17 g
蒸留水	523 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400 mol %

% (4当量)、酸化亜鉛は25mol% (0.5当量)、PAA濃度は6.3重量%である。

【0087】

(実施例17)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250g
28重量%アンモニア水	315g
酸化亜鉛	70g
蒸留水	365g
合計	1000g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して600mol% (6当量)、酸化亜鉛は100mol% (2当量)、PAA濃度は6.3重量%である。PAAに対して過剰な酸化亜鉛は、溶解せず塗液中に分散した。

【0088】

(実施例18)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250g
28重量%アンモニア水	210g
酸化銅	34g
蒸留水	506g
合計	1000g

実施例18では多価金属化合物として酸化銅(和光純薬工業(株)製試薬)を用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol% (4当量)、酸化銅は50mol% (1当量)、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液は透明均一であった。

【0089】

(実施例19)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と

同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化ニッケル	33 g
蒸留水	507 g
合計	1000 g

実施例19では多価金属化合物として酸化ニッケル（和光純薬工業（株）製試薬）を用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mōl%（4当量）、酸化ニッケルは50mōl%（1当量）、PAA濃度は5重量%、である。得られた塗液は透明均一であった。

【0090】

(実施例20)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化コバルト	32 g
蒸留水	508 g
合計	1000 g

実施例20では多価金属化合物として酸化コバルト（和光純薬工業（株）製試薬）を用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mōl%（4当量）、酸化コバルトは50mōl%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%、である。得られた塗液は透明均一であった。

【0091】

(実施例21)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化マグネシウム	17 g
蒸留水	523 g
合計	1000 g

実施例21では多価金属化合物として微粒子酸化マグネシウム（和光純薬工業（株）製試薬、平均粒径0.01 μm）を用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol 1%（4当量）、酸化マグネシウムは50mol 1%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液中酸化マグネシウムの一部は溶解せず、均一に分散させた。

【0092】

(実施例22)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
炭酸カルシウム	44 g
蒸留水	496 g
合計	1000 g

実施例22では多価金属化合物として微粒子炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製試薬をメノウ製すり鉢で粉碎）を用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol 1%（4倍当量）、炭酸カルシウム50mol 1%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%、である。得られた塗液中炭酸カルシウムの一部は溶解せず、均一に分散させた。

【0093】

(実施例23)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)	
PAA 2.5重量%水溶液	250 g
2.8重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	28 g
水酸化ナトリウム	7 g
蒸留水	505 g
合計	1000 g

実施例23では塗液に水酸化ナトリウムを添加することにより、PAAのカルボキシ基に対して2.0mol%を部分中和した。多価金属化合物としては、酸化亜鉛を用い、上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して4.00mol%（4当量）、酸化亜鉛4.0mol%（0.8当量）、ナトリウム2.0mol%（0.2当量）、PAA濃度は6.3重量%である。

【0094】

(実施例24)

実施例15で用いたアンモニアに代えて、揮発性塩基としてモノメチルアミン（和光純薬工業（株）製試薬）を用いる以外は実施例1と同様にして積層体を作成評価した。その際の塗液組成は以下の通りである。

(塗液組成)	
PAA 2.5重量%水溶液	250 g
モノメチルアミン	107 g
酸化亜鉛	35 g
蒸留水	608 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、モノメチルアミンはPAA中のカルボキシ基に対して4.00mol%（4当量）、酸化亜鉛5.0mol%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%、である。

【0095】

(実施例25)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)	
PAA 2.5重量%水溶液	250 g
2.8重量%アンモニア水	210 g
酸化銅	17 g
酸化亜鉛	17 g
蒸留水	506 g
合計	1000 g

実施例2.5では多価金属化合物として酸化銅、及び酸化亜鉛（ともに和光純薬工業（株）製試薬）を混合して用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4当量）、酸化銅は25mol%（0.5当量）、酸化亜鉛は25mol%（0.5当量）、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液は透明均一であった。

【0096】

(実施例2.6)

実施例1.5の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例1.5と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)	
PAA 2.5重量%水溶液	250 g
2.8重量%アンモニア水	210 g
酸化マグネシウム	8 g
酸化亜鉛	17 g
蒸留水	515 g
合計	1000 g

実施例2.6では多価金属化合物として酸化マグネシウム（平均粒径0.01μm）、及び酸化亜鉛（ともに和光純薬工業（株）製試薬）を混合して用いた。上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4当量）、酸化マグネシウムは25mol%（0.5当量）、酸化亜鉛は25mol%（0.5当量）、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液中酸化マグネシウムの一部は溶解せず、均一に分散させた。

【0097】

(実施例2.7)

実施例1.7の塗液組成に炭酸アンモニウムを加える以外は、実施例1.7と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	315 g
酸化亜鉛	70 g
炭酸アンモニウム	162 g
蒸留水	203 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、酸化亜鉛はPAA中のカルボキシ基に対して100mol%（2当量）、PAA濃度は6.3重量%である。実施例17で溶解しなかった、過剰な酸化亜鉛は、炭酸アンモニウムを加えることにより、炭酸亜鉛アンモニウム錯体を形成し溶解、透明均一な塗液を得た。

【0098】

(実施例28)

実施例27の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例27と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	315 g
酸化亜鉛	105 g
炭酸アンモニウム	200 g
蒸留水	130 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4当量）、酸化亜鉛は150mol%（3当量）、PAA濃度は6.3重量%である。PAAに対して過剰な酸化亜鉛は、炭酸アンモニウムを加えることにより、炭酸亜鉛アンモニウム錯体を形成し溶解、透明均一な塗液を得た。

【0099】

(実施例29)

実施例15で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件（温度50°C、相対湿度20%（RH）の雰囲気下24時間）に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET／（PAA+ZnO+揮発性塩基としてアンモニア）からなる積層体を温度60°C、相対湿度80%（RH）下にコントロールした恒温恒湿槽中に2時間静置した。

【0100】

(実施例30)

実施例15で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件（温度50℃、相対湿度20%（RH）の雰囲気下24時間）に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET／（PAA+ZnO+揮発性塩基としてアンモニア）からなる積層体を温度90℃、相対湿度80%（RH）下にコントロールした恒温恒湿槽中に1時間静置した。

【0101】

(実施例31)

実施例15で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件（温度50℃、相対湿度20%（RH）の雰囲気下24時間）に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET／（PAA+ZnO+揮発性塩基としてアンモニア）からなる積層体をオートクレーブを用いて、120℃、1kg/cm²で15分間スチーム処理した。その際、積層体を保護する目的で積層体を市販の未延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）で作成したパウチ中に真空パックして用いた。ポリプロピレンフィルムで作成したパウチは、高温高圧下において水蒸気を内部に透過させ、PAA中の多価金属化合物とPAAを固相反応で反応せしめ、PAAの亜鉛塩を形成させることは十分可能であった。

【0102】

(実施例32)

実施例15と同様の塗液を用い、塗液を20cm×20cmのガラス板上に流延し、50℃にコンロトールしたオープン中で24時間乾燥、乾燥後得られたフィルムをガラス板から剥がすことにより、厚さ100μm、透明均一な単層フィルムを得た。さらに得られた単層フィルムを温度50℃、相対湿度20%（RH）にコントロールした恒温恒湿槽中に24時間静置した。前記した実施例の積層体同様、単層フィルムについても実施例15と同様の評価を行った。

【0103】

(比較例3)

実施例15のポリアクリル酸アロンTMA-10Hに代えて、東亞合成（株）製多

価カルボン酸アクリル共重合体アロンTMA-7050（アルカリ可溶性エマルジョン、固形分40重量%）を用い下記構成の塗液を調製、実施例15と同様に積層体を作成し評価した。

（塗液組成）

多価カルボン酸アクリル共重合体エマルジョン	125 g
28重量%アンモニア水	100 g
酸化亜鉛	14 g
蒸留水	761 g
合計	1000 g

ここで市販の多価カルボン酸アクリル共重合体中の不飽和カルボン酸モノマー組成は約50mol%であり、アンモニアはカルボキシ基に対して約400mol%（4倍当量）、酸化亜鉛は50mol%（1当量）になるように配合した結果、均一で透明な水溶液を得た。

実施例15～32、及び比較例3で得られた積層体の評価結果を表3に記載した。

【0104】

【表3】

表3

No.	ポリカルボン酸系重合体	多価金属化合物/PAAの カルボキシ基に対する添加 (当量) /揮発性塩基の種類	酸アルカリ溶解性			イオン化度	ピーク比*2	酸素透過度*3
			酸	中性	アルカリ			
実施例15	PAA	ZnO/1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例16	PAA	ZnO/0.5/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.5	1.0	200
実施例17	PAA	ZnO/2.0/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例18	PAA	CuO/1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例19	PAA	NiO/1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例20	PAA	CoO/1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例21	PAA	MgO/1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	100
実施例22	PAA	CaCO ₃ /1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	100
実施例23	部分中和PAA	ZnO/0.8/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	10
実施例24	PAA	ZnO/1/モノエチルアミン	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	10
実施例25	PAA	CuO+ZnO/0.5+0.5/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例26	PAA	MgO+ZnO/0.5+0.5/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	10
実施例27	PAA	ZnO/2/アンモニア+炭酸アンモニウム	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例28	PAA	ZnO/3/アンモニア+炭酸アンモニウム	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例29	PAA	ZnO/1/アンモニア	溶解	不溶	溶解	0.9	9.0	1
実施例30	PAA	ZnO/1/アンモニア				0.9	9.0	1
実施例31	PAA	ZnO/1/アンモニア				0.9	9.0	1
実施例32	PAA	ZnO/1/アンモニア				0.9	9.0	1
比較例3	多価カルボン酸アクリル共重合体	ZnO/1/アンモニア	不溶	不溶	溶解	0.9	9.0	1400

※基材として用いたPETフィルム単体の酸素透過度は

1400cm³(STP)/m²·day·MPa(30℃、80%RH)*2:A₁₅₆₀/A₁₇₀₀*3:(単位)cm³(STP)/m²·day·MPa、(30℃、80%RH)

【0105】

表3から明らかなように、実施例15～32で例示した本発明のフィルムは、

優れた酸素ガスバリア性に加え、中性の水に対する安定性、酸及びアルカリに対する溶解性を兼ね備えていることが分かる。一方、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、フィルム状成形物について測定した30°C、0%相対湿度における酸素透過係数が $1000\text{cm}^3(\text{S T P}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上のポリカルボン酸系重合体を用いた場合には、酸素ガスバリア性が不十分であった(比較例3)。

【0106】

実施例33～41では、(1)基材上にポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるフィルムが形成された積層体(前駆体1)を作成する過程、(2)該積層体を含むラミネートフィルムを作成する過程、及び(3)その用途、について例示した。実施例33～43ではそれぞれ主として、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるフィルムを形成する支持体としてのプラスチック基材が異なる。実施例42、43では基材上にポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物、及び揮発性塩基からなるフィルムが形成された積層体(前駆体2)を作成する過程、(2)該積層体を含むラミネートフィルムを作成する過程、及び(3)その用途、について例示した。実施例42、43では支持体として用いたプラスチック基材が異なる。

【0107】

(実施例33)

先ず、下記構成の塗液1、2、3を調製した。塗液1は、基材とポリカルボン酸系重合体層との接着性を向上させるためのアンカーコート(以下AC)塗液である。塗液2はポリカルボン酸系重合体として用いたポリアクリル酸塗液、塗液3はポリアクリル酸層上に酸化亜鉛微粒子を配するための酸化亜鉛含有樹脂塗液である。

塗液1	：大日本インキ化学工業(株)製ドライラミネート、アンカーコート兼用
接着剤	：デイックドライ™ LX-747A、硬化剤：KX-75、
溶剤	：酢酸エチル
(配合)	LX-747A 10kg
	KX-75 1.5kg
	酢酸エチル 18.5kg
	合計 30kg

塗液2：東亞合成(株)製ポリアクリル酸：アロンTMA-10H、溶剤：水、

イソプロピルアルコール	
(配合) アロン TM A-10H (25%水溶液)	10 kg
イソプロピルアルコール	38 kg
水	2 kg
合計	50 kg

塗液3：住友大阪セメント(株)製超微粒子酸化亜鉛含有塗料ZR133、不揮

発分33重量%（内 酸化亜鉛超微粒子18重量%）、硬化剤：大日本インキ化学工業(株)製イソシアネートプレボリマーDN980、溶剤：トルエン及びメチルエチルケトン

(配合) ZR133	30 kg
DN980	3 kg
合計	33 kg

2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET：東レ(株)製ルミラTMP60、厚さ12 μm、内面コロナ処理)を基材とし、上記した塗液1、2、3をこの順番で多色刷りグラビア印刷機を用いて、順次塗工、乾燥することにより、PET/AC(0.3 g/m²) / PAA(0.5 g/m²) / ZnO(ZnOとして1 g/m²)からなる積層体を得た。括弧内に各層の乾燥塗布量を示した。得られた積層体にヒートシール性を付与する目的で、塗工面に対して、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP：昭和電工(株)製アロマーTMET-20、厚さ60 μm)をドライラミネートした。ラミネートはドライラミネーターを用い、ドライラミネート用接着剤(以下AD)として、前記した大日本インキ化学工業(株)製ディックドライTMLX-747Aを兼用した。得られたラミネートフィルムの構成は、PET/AC/PAA/ZnO/AD/CPP。得られたラミネートフィルムのCPP面どうしをインパルスシーラーで張り合わせることにより製袋し、200 gの水を充填し、サイズ25 cm × 15 cmの水充填パウチを作成した。水充填パウチに対して、以下の3通りの処理を行った。(1) 30℃にコントロールしたオーブン中で24時間静置、(2) 90℃の水中で1時間浸漬、(3) 食品のレトルト殺菌に用いる高压釜を用いて、120℃、2.5 kg/cm²の条件で30分間加圧、加熱処理。前記処理は、食品包装袋において、内容物が高含水食品である場合やボイル、レトルト殺菌をうける場合を想定した。以上の処理後、ラミネートフィルムの酸素透過度を測定した。

【0108】

(実施例34)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、2軸延伸6ナイロンフィルム(ONY:ユニチカ(株)製エンブレムTMONBC、厚さ15μm、両面コロナ処理)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例35)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP:東レ(株)製トレファンTMBO、厚さ20μm、片面コロナ処理)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例36)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP:東レ合成(株)製トレファンTMNO ZK93K、厚さ60μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例37)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、未延伸ポリエチレンフィルム(LLDPE:東セロ(株)製TUXTMTCS、厚さ50μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

【0109】

(実施例38)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、未延伸ナイロン(CNy:東レ合成(株)製レイファンTMNO1401、厚さ50μm、片面コロナ処理)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例39)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、アルミ蒸着PET(AlvmpET:尾池工業(株)製テトライトTMATAV、厚さ12μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。塗液1, 2, 3の塗工はアルミ蒸着面に対して行った。

(実施例4.0)

実施例3.3で用いたPETフィルムに代えて、透明蒸着（酸化珪素）PET（SiO_xvmPET：尾池工業（株）製MOSTMTR、厚さ12μm）を用いた以外は実施例3.3と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。塗液1、2、3の塗工は酸化珪素蒸着面に対して行った。

(実施例4.1)

実施例3.3で用いたPETフィルムに代えて、透明蒸着（酸化アルミ）PET（Al₂O₃vmPET：東洋メタライジング（株）製BARRIALOXTMVM-PET1011、厚さ12μm）を用いた以外は実施例3.3と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。塗液1、2、3の塗工は酸化アルミ蒸着面に対して行った。

【0110】

(実施例4.2)

実施例3.3で用いた塗液1、2、3に代えて下記塗液4を用いた。

塗液4（配合）	
アロン TM A-10H（PAA2.5重量%水溶液）	25kg
2.8重量%アンモニア水	21kg
酸化亜鉛	3.5kg
水	50.5kg
合計	100kg

2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET：東レ（株）製ルミラーTMP60、厚さ12μm、内面コロナ処理）を基材とし、上記した塗液4をダイコーターを用いて、塗工、乾燥することにより、積層体を得た。塗液4の乾燥塗布量は0.5g/m²、得られた積層体は、実施例3.3と同様、塗工面をCPPと張り合わせラミネートフィルムを作成、処理、評価を行った。

(実施例4.3)

実施例4.2で用いたPETフィルムに代えて、2軸延伸6ナイロンフィルム（ONy：ユニチカ（株）製エンブレムTMONBC、厚さ15μm、両面コロナ処理）を用いた以外は実施例4.2と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

実施例3.3～4.3で得られたラミネートフィルムの評価結果を表4記載した。

【0111】

【表4】

表4

N.O.	ラミネートフィルム構成	処理後の酸素透過度 cm ³ (STP) /m ² ·day·MPa、30°C, 80%RH		
		処理1※	処理2※	処理3※
実施例33	PET / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	10	1	1
実施例34	ONy / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	10	1	1
実施例35	OPP / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	50	1	1
実施例36	CPP / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	50	1	1
実施例37	LLDPE / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	50	1	1
実施例38	CNy / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	10	1	1
実施例39	PET (Al _x VM) /AC/PAA/ZnO/AD/CPP	0.1	0.1	0.1
実施例40	PET (SiO _x VM) /AC/PAA/ZnO/AD/CPP	0.1	0.1	0.1
実施例41	PET (Al ₂ O ₃ VM) /AC/PAA/ZnO/AD/CPP	0.1	0.1	0.1
実施例42	PET/PAA+ZnO+アンモニア/AD/CPP	1	1	1
実施例43	ONy/PAA+ZnO+アンモニア/AD/CPP	1	1	1

(※) 処理1：水充填パウチを温度30°Cで24時間保管

処理2：水充填パウチを温度90°Cの水中で1時間ボイル処理

処理3：水充填パウチを高温高圧殺菌釜を用いて120°C、30分間レトルト処理

※基材として用いたPETフィルム単体の酸素透過度は1400cm³ (STP) /m²·day·MPa

(30°C、80%RH)

【0112】

表4から明らかなように、本発明の積層体からなるラミネートフィルム、及びそれから製袋作成したパウチは、食品の保存や高温水蒸気や熱水による殺菌を想定した処理操作を経ても尚、優れた酸素ガスバリア性を有していることが分かる。

【0113】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とからなり、酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、及び高温水蒸気や熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐性を有する、ガスバリア性フィル

ム、ガスバリア性積層体、その工業的に簡便で安価な製造方法が提供される。本発明のガスバリア性フィルム、及びその積層体は、酸素等の影響により、劣化を受けやすい食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。また一方で本発明のガスバリア性フィルムは、特定の条件下、酸、またはアルカリに対する易溶解性を有し、廃棄時において分離回収を容易に行うことが可能な易廃棄性を併せ持つことから、上記した用途の中でも、特に包装材料の分離回収が必要な分野において好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的に簡便、かつ安価に製造可能なガスバリア性フィルムであって、特に高湿度雰囲気下においても酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐水性を有し、その廃棄時においては分離回収が可能な酸、及び／またはアルカリに易溶性の、易廃棄性ガスバリア性フィルム、ガスバリア性積層体、及びそれらの製造方法、用途を提供すること

【解決手段】 成形したときに、30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が $1000 \text{ cm}^3 (\text{S T P}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であるポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)との混合物からなるフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比(A_{1560}/A_{1700})が0.25以上であり、且つ、酸及び／またはアルカリに易溶性であるガスバリア性フィルム、該ガスバリア性フィルムを支持体(基材)の少なくとも片方の側に配してなるガスバリア性積層体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001100]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名 呉羽化学工業株式会社